

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-084729
(43)Date of publication of application : 10.07.1981

(51)Int.CI. C08J 7/10
// C03C 17/00
C08J 7/06
G02B 1/12

(21)Application number : 54-146485 (71)Applicant : TORAY IND INC
(22)Date of filing : 14.11.1979 (72)Inventor : TANIGUCHI TAKASHI
MIO JIRO

(54) PRODUCTION OF TRANSPARENT MATERIAL HAVING EXCELLENT REFLECTION-PREVENTING EFFECT

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart a lower light reflectance and a higher light transmittance, by treating the surface of a transparent material such as glass or plastic having a superficial layer containing a fine particulate inorganic substance having a specified particle diameter with activated gas.

CONSTITUTION: Titled transparent material is obtained by incorporating 5W80wt% of a fine particulate inorganic substance, average diameter about 1W300m μ , such as SiO₂ or Al₂O₃ into at least the superficial layer of a transparent material (such as lens) such as glass or plastic, and treating the inorganic substance-filled transparent material with activate gas comprising ions, electrons activated gas molecules generated by corona discharge or high-voltage discharge at atmospheric or reduced pressure. As means for incorporating the fine particulate inorganic substance, there are a method in which the inorgnaic substance is uniformly dispersed in the transparent material during the molding stage and a method in which the inorganic substance is dispersed in a transparent coating material such as a silicone type resin coating agent and then the dispersion is applied to the surface of a transparent material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭56-84729

⑫ Int. Cl.³
C 08 J 7/10
// C 03 C 17/00
C 08 J 7/06
G 02 B 1/12

識別記号

厅内整理番号
7415-4F
8017-4G
7415-4F
6952-2H

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月10日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ 反射防止効果の優れた透明材料の製造法

⑮ 発明者 実生治郎

大津市園山一丁目1番1号東レ

株式会社滋賀事業場内

⑯ 特願 昭54-146485

⑰ 出願人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

昭54(1979)11月14日

2番地

⑱ 発明者 谷口孝

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

明細書

1. 発明の名称

反射防止効果の優れた透明材料の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 平均粒子径が約1~300μmの被粒子状無機物を表面に含有する透明材料の表面を活性化ガスにより処理することを特徴とする反射防止効果の優れた透明材料の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特に透明材料に対しより低い光線反射率とより高い光線透過率とを付与する表面加工法に関するもの。

各種透明材料の光線反射率の低下については光線透過率の向上は、光線の有効利用、反射鏡による映像の不鮮明化の解消なども含めて重要な問題であり、これまで多くの方法が提案されている。その概要は基材と屈折率の異なる、主として無機物からなる光学的好性を基材の表面に形成することにより、光線反射率の低下および光線透過率の向上を実現しようとするものである。この際効果

を大にするために異なる屈折率の複数の多層コートを行なつたり、それぞれの各層の厚みを相当する光線の波長レベルに合せてコントロールしたり、選択的に屈折率の異なる所謂不均質膜を形成したりすることが行なわれている。

これらの中でも基材表面に単層の反射防止薄膜を形成する場合を例にとって、基材表面に設ける反射防止薄膜はなるべく屈折率の小さい無機質成分（例えば、フッ化マグネシウムなど）からなり、かつ反射防止薄膜の光学的厚さを対応となる光線の波長の1/4に調整することが望ましいといわれている。

このような光学的薄膜は、その形成プロセスによって適用する基材については制限をうける。

これまで反射防止薄膜生成が最も広く通用されたのは透明材料の中でも主としてガラス基材である。この場合しばしば用いられる該基材表面への無機物薄膜コーティング技術は、他の技術に適用するには極めて制限が多い。

上記技術について例示すると真空蒸着法、さら

には付着性を向上するためのスパッタリング法、電子ビーム法などが用いられる。しかしながらこれらの技術は近年透明材料のうちでもとくに銀鏡レンズ分野で伸長してきたプラスチック材料、あるいは反射防止層を形成することが有利なプラスチックフィルムやプラスチックシートには適用が困難である。特に耐久性を改良するために高硬度被膜材料を有するプラスチック材料に適用するにあたつては多くの問題が存在する。

すなわち、プラスチック材料は一般に耐熱性が不十分であるため上記のコーティングプロセスに耐えず、場合によつては分解、溶融、熱的変形、光学歪などを生ずることがある。また付着性も一般に不良である。これは主としてプラスチック材料とその表面にコーティングされる無機質との膨張係数の違いによるもので、加熱時もしくは加湿時の付着性の低下が著しく極端な場合には無機物層に亀裂、クラックなどを生ずることがある。

さらに重大な問題点は、かかる無機物層のコーティングのために生ずるプラスチック材料の耐衝

-3-

粒子径のより小さいものは作成が困難であり、またあまり大きなものは一般に透明感が低下するばかりでなく、かつ反射防止効果に関する本発明の目的が達成できなくなるので上記範囲内のものが主として用いられる。

また、活性化ガス処理によつて微粒子の形態上の変化が実質上ないかあるいは小さいといふことは、該ガス処理によつて生ずる空孔が反射防止効果を消滅しない程度に微粒子状無機物が形態を維持しているといふことである。

ここでいう空孔とは、単に凹みに近いようなものもこれに含まれる。この空孔の存在による反射防止効果発現の機制は明確でないが次のように推測される。

空孔（実質的に1.00に近い屈折率を有する）と微粒子状無機物とが光学的に均質の状態で存在している場合、この両者により形成される層は、あたかも屈折率の極めて低い仮想上の反射防止層をつけたと同じ効果を有することによるものと考えられる。またこのことは付着性など問題は幾る

-5-

付着性および可とう性の著しい低下である。

すなわちこれは、ガラス材料に対するプラスチック材料の設定位が保われることを示すものであり、重要な問題である。

本発明者らはこれらの問題点を解決して、反射防止効果の優れた透明材料の製造法を研究すべく観察検討した結果本発明に到達した。

すなわち本発明は、平均粒子径が約1~50μの微粒子状無機物を表面に含有する透明材料の表面を活性化ガスにより処理することを特徴とする反射防止効果の優れた透明材料の製造法である。

本発明に用いられる微粒子状無機物とは、平均粒子径が約1~50μ、好ましくは約5~20μのものでめつて述べる活性化ガス処理によつて生ずる微粒子の形態上の変化が、実質上ないかあるいは小さいものをいう。さらに該ガス処理によつて微粒子の1部ないしは全部が化学変化を生ずることは問題としないが、本発明の効果を発現できる程度に微粒子の形態が維持されているものをさす。

-4-

が、微粒子状分散体を基材上に散布し、相当する薄層を形成することによつても同様の効果が得られることと一致している。

前述のような条件を満たす無機物であればその種類は問わず、さらに1部の有機硅換基を含有させているものもこれに含めることができるが、その内容は反射防止効果以外の他の要求性能によつて定められるべきであろう。好ましくは周期表表第Ⅳ族、第Ⅴ族、第Ⅵ族および第Ⅶ族元素の酸化物、ハロゲン化物などである。

これらの例としては酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化ジルコニア、酸化スズ、塩化ベリリウム、酸化アンチモンなどの微粒子状物が好ましく、なかでも酸化ケイ素、酸化アルミニウムが特に好ましい。

また、これらの微粒子状無機物は单独のみならず2種以上の併用も可能である。

微粒子状無機物は透明材料の少なくともその表面部に含有せしめられていることが必要である。少なくともその表面部に無機物を含有せしめる手

-6-

段としては、基材となる透明材料中にその成型工具で無機物を均一に分散させたり、表面部分だけに分散させる方法などがある。さらに他の手段としては、透明な被膜材料中に無機物を分散させ、これを透明材料表面に塗布するという方法がある。

上記の微粒子状無機物の分散に関しては公知の各種方法、例えば

(a) 微粒子状無機物と他の基材(透明材料)とを加熱または室温下で溶剤その他成分の存在下あるいは非存在下で混ねりする方法。

(b) 摻発性分散媒中で分散体(微粒子状無機物)と基質になる物質(以下ビヒクル成分という)とを混合した後、前記摻発性分散媒を蒸発させる方法。

(c) 微粒子状無機物をモノマー成分に分散させた後混合する方法などが用いられる。

上記のうちで被膜材に関する本発明を適用する場合は、(a)項の方法が好ましい。この場合摻発性分散媒の蒸発によって生成する過膜が硬化することとなる。

- 7 -

下コーティング法という)のいずれによるかは特に重要ではないが、コーティング法によつた場合は次の利点を有する。

すなわち該基材に該当する微粒子状無機物を容易に分散することができない場合、もしくは分散できても該基材の性状に著しい変化を生ずる場合には、コーティング法が該基材の性状に大きな変化を生ずることなく反射防止効果を該基材に付与するための有効な手段となる。

前記の微粒子状無機物の分散にあたり、その分散前の形態としては、微細粉末状のものを使用することも出来るが、本発明の目的を達成するためには液状の分散媒中にコロイド状に分散されているものがとくに有効である。

本発明の微粒子状無機物を分散させている基質すなわちビヒクル成分は、活性化ガス処理によつて部分的もしくはその全部が気散、消滅することにより、前記無機物の微細空孔有表面を形成するものならば、とくに制限はないが、通常は有機化合物および/または有機ケイ素化合物など有機

摻発性分散媒として用いられるものは、例えは水、炭酸水素、塩素化炭化水素、エステル類、ケトン類、アルコール類、有機カルボン酸などを挙げることができる。

またこれらは単独のみならず2種以上の混合物として用いることも可能である。

本発明の微粒子状無機物が透明材料に含有される量は、活性化ガス処理前の状態で、1μ以下の微細部分に、5~8リットル、好ましくは10~7リットルである。これより少なくては添加の効果が小さく、またこれ以上ではクラックの発生、透明性の低下などの欠點が生ずる。

本発明は微粒子状無機物を含有する透明材料の表面を処理することにより、反射防止効果を有する表面層を得ようとするものであるから、その下層の部分の形状、大きさ、用途等に関しては何らの限定もない。したがつて無機物を透明材料中に分散させる方法として、上述のように直接基材(透明材料)中に分散させる方法、または被膜材中に分散させこれを透明材料に塗布する方法(以

- 8 -

基を有する各種の元素を含有する化合物を使用することができ、とくにこれらの高分子化合物が有用である。これらの例としてはエポキシ樹脂、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルの共重合体(この中には他のビニルモノマーとの共重合体も含む)、ポリアミド、ポリエステル(いわゆるアルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を含む)、各種アミノ樹脂(メラミン樹脂、尿素樹脂などを含む)、ウレタン樹脂、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ステレン樹脂、透明塩化ビニル樹脂、ケイ素系樹脂、脲縮環系樹脂およびジエチレングリコールビスアリルカーボネート直合体(CR-39)を挙げることができる。

さらにこれらの樹脂は併用も可能であり、また適当な硬化剤と併用することにより得られるこれらの硬化物も使用することができる。

上記ビヒクル成分には、さらに可塑剤、各種硬化剤、硬化触媒などの他に表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの各種添加剤を含ませること

- 9 -

સાધુવાની

本発明で言うところの透明材料とは、下式によつて求められる値（パーセント）がヨリバーサント以下のもものであつて、無色のものでも染顔料等で着色されたものであつてもよい。

$$\text{透過率 (パーセント)} = \frac{\text{拡散光線透過率}}{\text{全光線透過率}}$$

本発明の意図するところの光強反射率の低下および光線透過率の向上効果をより有効に発揮させるためには透明性のあるものが好ましい。とくにプラスチック物品の表面硬度向上のための被覆材として用いられているケイ素系高分子化合物ないしはこれを含む高分子化合物は、表面硬度の向上とともに反射防止効果を与えるものとして効果的に使用することができる。上記の化合物と感化ケイ素系微粒子状物とくにそのアルコール系溶媒および/または水溶剤への分散体との組合せになる組成物は光線遮避性の特に要求される透明材料の分野において表面硬度の向上と光線透過率の向上とを同時に実現するものとして特に有用である。

- 11 -

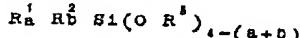
トリメトキシシラン，エチルトリエトキシシラン，
ビニルトリメトキシシラン，ビニルトリエトキシシラン，
ビニルトリアセトキシシラン，ビニルトリメトキシシラン，
フエニルトリエトキシシラン，フエニルトリメトキシシラン，
フエニルトリアセトキシシラン，アーフロロプロビルトリメトキシシラン，アーフロロプロビルトリエトキシシラン，アーフロロプロビルトリアセトキシシラン，
5-3,3-3-トリクロロプロビルトリメトキシシラン，アーグリシドキシプロビルトリメトキシシラン，アーカリシドキシプロビルトリエトキシシラン，アー(β-アクリシドキシエトキシ)プロビルトリメトキシシラン，β-(5,4-エボキシフクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン，
β-(5,4-エボキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン，アーメタクリルオキシプロビルトリメトキシシラン，アーアミノプロビルトリエトキシシラン，アーメルカブトプロビルトリメトキシシラン，アーメルカブトプロビルトリエトキシシラン。

-13-

特圖昭56-84729(4)

ケイ素系高分子被膜を与える方法は種々提案されているが、下記の一般式を有する化合物群および／またはこれらの加水分解物からなる群から選ばれた化合物を液化させて得られたものを用いる方法が特に有効である。

すなわち、一般式



からなる化合物であつて、ここで R' は C₁ ~ C₁₀ のアルキル、アリール、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルケニル、またはエポキシ基、(メタ)アクリルオキシ基、メルカブト基、もしくはシアノ基を有する有機基で S1 - C 結合によりケイ素と結合されているものであり、R" は C₁ ~ C₁₀ のアルキル基、アルコキシアルキル基またはアシル基であり、n および p は 0, 1, または 2 であり、n + p が 1 または 2 である。

これらの化合物の例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシエトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブロキシシラン、エチル

- 12 -

ラン， α - β （アミノエチル）-アーフアミノプロピルトリメトキシシラン， β -シアノエチルトリエトキシシランなどトリアルコキシまたはトリアルオキシシラン類およびジメチルジメトキシシラン，フエニルメチルジメトキシシラン，ジメチルジエトキシシラン，フエニルメチルジエトキシシラン， α -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン， α -グリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン， α -グリシドキシプロビルフェニルジメトキシシラン， α -グリシドキシプロビルフェニルジエトキシシラン， α -クロロプロビルメチルジメトキシシラン， α -クロロプロビルメチルジエトキシシラン，ジメチルジアセトキシシラン， α -メタクリルオキシプロビルメチルジメトキシシラン， α -メタクリルオキシプロビルメチルジエトキシシラン， α -メルカブトプロビルメチルジメトキシシラン， α -メルカブトプロビルメチルジエトキシシラン， α -アミノプロビルメチルジメトキシシラン， α -アミノプロビルメチルジエトキシシラン，メチルビニルジメトキ

- 14 -

シラン、メチルビニルジエトキシシランなどジアルコキシシランまたはジアシルオキシシラン類がその例である。

これらの有機ケイ素化合物は単独または2種以上組合せることも可能である。

さらに単独では用いられないが上記のシラン化合物と併用できるものとして各社のテトラアルコキシシラン類もしくはその加水分解物がある。

テトラアルコキシシラン類の例としてはメチルシリケート、エチルシリケート、エーブロビルシリケート、BEC-1ブチルシリケートおよびエーブチルシリケートなどがある。

またこれらの有機ケイ素化合物は触媒が存在しなくとも硬化が可能であるが、さらに硬化を促進するためにこれまで提案されている各種の硬化触媒を用いることが可能である。たとえばルイス酸、ルイス塩基を含む各種酸もしくは塩基、たとえば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミニン酸、炭酸の金属

塩とともにアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、さらにアルミニウム、ジルコニアム、チタニアムのアルコキシドまたはこれらの錯化合物などが使用できる。当然のことながらこれらと他の有機物質との併用が可能であり、これらの中にはエポキシ樹脂、アクリル系共重合体とともに水酸基を有するもの。例えばポリビニルアルコールなどが有用である。

さらに被覆材として用いる場合にはコーティング作業を容易にするためのまたは保存状態を良好に保つための溶剤類および各種添加剤の使用が可能である。

被覆材として用いる場合は基材に対するコーティングが行なわれる。基材としては本発明目的を必要とする場合には何でも良いのであるが透明性の観点からはガラス、透明プラスチック材料がとくに有効な結果を与える。上記のプラスチック材料としてはポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジェチレンクリコールビスアリルカーボネートポリマー(CR-59)。

ポリエステルとくにポリエチレンテレフタレート、および不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂などが好ましい。塗布方法、乾燥および/または硬化方法は通常コーティング分野で行なわれているものを適宜選択して行なう。

上記のようにして得られた微粒子状無機物とこれを分散させているヒビクル成分とを主成分とする基材または被覆材の表面を活性化ガスによつて処理することにより本発明の目的である反射防止層が得られる。

ここでいり活性化ガスとは常圧もしくは減圧下において生成するイオン、電子あるいは励起された気体である。

これらの活性化ガスを発生させる方法としては例えば、コロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電などが用いられる。

また活性化ガスを発生させるためのガスとしては、例えば酸素、空気、窒素、アルゴン、フレオノンなどが好ましく用いられる。

⁻²
本発明の目的には処理効率の点から 10^{-3} Torr から 10^{-1} Torr の圧力下において、直流、低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧放電によつて得られる活性化ガスが特に好ましい。ここで得られる活性化ガスはいわゆる低温プラズマといわれるものであり、低温プラズマ化学(穂積啓一郎編、1976年：南江堂)にその特質および発生法が詳しく述べられている。

活性化ガス処理を行なう条件は、処理装置の形状、使用するガスの種類、対象となる表面の材質、組成、形状、大きさなどによつて異なり本発明の目的を最大限に実現する条件を実験的に定めなければならない。

本発明の効果を発揮する上記処理板の厚さは被覆な空孔を有することが電子顕微鏡による観察から確認されている。空孔の存在する層の厚みは本発明の機械および空孔の形状、分布状態などが明らかでない現在、明確に規定できないが $1.0 \sim 0.5 \mu$ 以下、好ましくは $0.5 \sim 0.2 \mu$ 以下の形成で十分であると思われる。

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

実施例1. 比較例1

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にアーチグリンドキシプロビルトリメトキシシラン 21.24 g を仕込み、液温を 110°C に保ち、マグネットクスターで攪拌しながら、0.01 規定塩酸水溶液 48.6 g を徐々に滴下する。滴下終了後は冷却を中止することによりシラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物 51.2.5 g にメタノール分散コロイド状シリカ(日進化学株式会社製品、"メタノールシリカゾル"、固形分 30%、平均粒子径 13±1 μm) 60.0 g を搅拌しながら加える。この混合分散液にメタノール 207.9 g、ジエチレンクリコールジメチルエーテル 6.0 g、シリコーン系界面活性剤 1.8 g を加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート 1.8 g を加え、十分搅拌混台して塗料とした。

頼産業株式会社製品、ソルビトールポリグリシルエーテル) 27.8 g、メタノール 48.5 g、メチルエチルケトン 48.5 g、ジクロロジメチルウレア 1.5 g g、ジシアソジアミド 0.84 g を加えてよく搅拌混合した後、更に実施例1と同様のメタノールシリカゾル 9.27 g を搅拌しながら加えて塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は 130°C で 2 時間で行なつた。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例2. 比較例2

(1) アクリル樹脂の製造

搅拌装置を備えたフラスコ中にユーブロビルアルコール 10.0 gを入れ、9.0~9.5°C に昇温する。

昇温後別途調製した次の組成になる混合溶液を

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用いて、カセイソーダ水溶液に浸漬後、洗浄したジエチレンクリコールビスアリルカーボネート直角体レンズ(直径 7.5 mm、厚み 2.1 mm、CR-39 プラノレンズ)に浸漬法で塗布した。塗布条件は引上げ速度 1.0 cm/min であり、さら K9.5°C の熱風乾燥機で 4 時間加熱キュアした。

塗装されたレンズは以下に述べる方法で活性化ガス処理を施し、処理前後の全光線透過率を測定した。

活性化ガス処理装置としては IPC 社 (International Plasma Corporation) の IPC 1003 B 型低温灰化装置を用いた。出力は 50 W で行ない、ガス流量は 50 cc/min で行なつた。また他の処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例としてメタノール分散コロイド状シリカを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例2

(1) 塗料の調製

エボキシ樹脂 "デナコール EK-614" (長

2 時間にわたつて滴下した。

混合溶液

a. アクリル酸	4 g
b. ヒドロキシエチルメタクリレート	1.6 g
c. エチルアクリレート	4.5 g
d. メチルメタクリレート	3.5 g
e. ロードデシルメルカプタン	2.0 g
f. アソビスイソブチロニトリル	1.0 g

滴下終了後、さらに搅拌をつづけ、30 分間経過するごとにアソビスイソブチロニトリル 0.2 g を添加し、これを 4 回行なつた。最終のアソビスイソブチロニトリルを添加後、さらに 1 時間加熱を継続してアクリル樹脂溶液を得た。

(2) 塗料の調製

前項アクリル樹脂溶液 6.4 g にメラミン樹脂 "GYMELI 570" (三井東圧化学株式会社製品) 9.8 g、エチレンクロルヒドリン 8.0 g、ローブロビルアルコール 4.7 g を加えて、よく搅拌混台をする。この混合液にローブロバノール分散コロイド状シリカゾル(固形分 30%、平均粒子径 1.5

± 1.44) 13.3.4 g を搅拌しながら加えて塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用いて、実施例1に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は150°Cで2時間で行なつた。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例として、シリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例4、比較例3

(1) アクリル樹脂の製造

下記のモノマー混合溶液を使用する以外は実施例3と同様にして行なつた。

混合溶液

a. アクリル酸	1.2 g
b. ヒドロキシエチルメタクリレート	1.6 g
c. エチルアクリレート	4.5 g
d. メチルメタクリレート	2.7 g

シリカゾル1.25.0 g(実施例1と同様)を搅拌しながら加える。この混合分散液にメタノール50.4 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル9.3 g、シリコーン系界面活性剤0.4 gを加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート7.02 gを加え、十分搅拌混合して塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例としてメタノールシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例6

(1) 塗料の調製

セルローズアセテートブチレート(長嶋産業株式会社製品、EAB-555-0.2)50 gをエチレンクロルヒドリン27.0 g(溶解させた後、実施例1と同様のメタノールシリカゾル100 gを添加し、搅拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて塗装した。

a. ノードデシルメルカプタン 2.0 g

b. アゾビスイソブチロニトリル 1.0 g

(2) 塗料の調製

前項アクリル樹脂を用い、実施例5に準じて塗料を調製した。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

実施例5に準じて行なつた。処理条件および評価結果は第1表に示す。また比較例としてシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例5、比較例4

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にアーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン38.6 gを仕込み、液温を110°Cに保ち、マグネットクスターで搅拌しながら、0.05規定塩酸水溶液55.8 gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物61.2 gにメタノールシ

リカゾル125.0 g(実施例1と同様)を搅拌しながら加える。この混合分散液にメタノール50.4 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル9.3 g、シリコーン系界面活性剤0.4 gを加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート7.02 gを加え、十分搅拌混合して塗料とした。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例7、比較例5

(1) 塗料の調製

実施例5のアーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン加水分解物44.1.8 gにアクリロプロピルトリメトキシシラン20.7.7 gを混合し、液温を100°Cに保ち搅拌しながら0.01規定塩酸水溶液56.5 gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめる。該加水分解物61.0 gに実施例1と同様のメタノールシリカゾル135.4.5 g、ジエチレングリコールジメチルエーテル10.5 g、メタノール7.4 1.6 g、シリコーン系界面活性剤4.5 gを搅拌しながら、顕加混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトナート40.6 gを添加し、搅拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なつた。

なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

また活性化ガス処理したレンズの表面部を電子顕微鏡(90000倍)で観察したところ、表面から1000Å(オングストローム)の深さにわたつて、表面および内部に凹凸および微細な空孔が観察された。

また比較例としてメタノールシリカゾルを添加しない場合の結果を同じく第1表に示す。

実施例8

(1) 選料の調製

実施例5のアーケリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン加水分解物30.6gにメチルトリメトキシシラン38.0gを混合し、液温を10℃に保つ。搅拌しながら0.01規定塩酸水溶液15.1gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめる。該加水分解物33.7gに実施例1と同様のメタノールシリカゾル125g、メタノール26.7g、ジエチレングリコール10.4g、シリコーン系界面活性剤0.4gを加え、搅拌混合した後、さらにアルミニウムアセチルアセトナート37.5gを添加し、搅拌混合して塗料とした。

-27-

(2) 塗布

実施例5に記述のアーケリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン加水分解物44.21gに“エピコート827”(シエル化学株式会社製品)155.4g、ジアセトンアルコール223.8g、ベンジルアルコール111.6gを混合し、均一な溶液を得た。

この溶液に実施例1と同様のメタノールシリカゾル142.5g、メタノール597.5g、シリコーン系界面活性剤3.84gを加えてよく混合する。この混合液にアルミニウムアセチルアセトナート42.7gを添加、搅拌して塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例11～15

(1) 選料の調製

実施例7に記述のシラン加水分解物310.0gに“エピクリン750”(大日本インキ糊製品)20g、ジアセトンアルコール39.6g、メタノ

加し、十分搅拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なつた。

なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例9

(1) 塗料の調製

アーケリシドキシプロビルメチルジエトキシシラン83.1gとフェニルトリメトキシシラン44.7gを仕込み、液温を10℃に保つ。搅拌しながら0.05規定塩酸水溶液24.3gを徐々に滴下する。滴下終了後は冷却をやめ、該加水分解物に実施例1と同様のメタノールシリカゾル291.8g、メタノール46.6g、シリコーン系界面活性剤0.75gを搅拌しながら、添加混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトナート87.5gを添加し、搅拌混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なつた。

なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

実施例10

-28-

ル150.4g、ベンジルアルコール20g、メタノールシリカゾル(実施例1と同様)660.0g、シリコーン系界面活性剤1.8gを搅拌しながら、添加混合した。この混合液にアルミニウムアセチルアセトナート20gを添加し、搅拌混合して塗料とした。

(3) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第1表に示す。

また実施例11によつて得られたレンズはJIS A規格による落球衝撃テストによつてレンズ破壊は認められなかつた。さらに120℃で2時間加熱処理後もクラックの発生などの変化はまつたく認められなかつた。

実施例14～16

(1) 塗料の調製

実施例5に記述のシラン加水分解物44.21gに“エピコート827”97.3g、“エピコート834”(シエル化学株式会社製品)58.9g、“デナコールX320”(長瀬産業株式会社製

-30-

站：トリメチロールプロパンポリクリジルエーテル) 7.7.7 g, ジアセトンアルコール 23.5.4 g, ベンジルアルコール 11.8.6 g, シリコーン系界面活性剤 4.2 g を加えてよく混合し, 溶解してから実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 167.8 g を搅拌しながら加える。この混合分散液にアルミニウムアセチルアセトナート 50.0 g を加え, 搅拌混合して塗料とした。

(2) 塗布, 活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い, ポリカーボネートレンズ(直径 6.0 mm, 厚み 3.0 mm, General Electric 社製品 "レキサン-141")に浸漬法で引上げ速度 10 cm/分の条件で塗布した。塗布したレンズは 130 °C の熱風乾燥機で 2 時間加熱キュアした。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 17 ~ 19

(1) β -（3,4 エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシラン加水分解物の調製

-51-

さらに上記混合液に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 1.96.2 g を添加し, その後アルミニウムアセチルアセトナート 7.3.4 g を加え, 搅拌混合して塗料とした。

(3) 塗布, 活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い, ポリメチルメタクリレート(三共レイヨン株式会社製品, "アクリベット" V.H.)を射出成形した直径 7.5 mm, 厚さ 1.8 mm のレンズ成形品に浸漬法で引上げ速度 10 cm/分の条件で塗布し, 97 °C の熱風乾燥機で 2 時間加熱キュアした。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 20

(1) 塗料の調製

実施例 1 に記述のシラン加水分解物 4.6.87 g にアルミナゾル(日産化学株式会社製品: アルミナゾル-200; 固形分 13.5 %, 平均粒子径: 10 μ m \times 10 μ m) 8.5.51 g, エチレンクロル

イド粒子を備えた反応器中に β -（3,4 エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシラン 168 g を仕込み, 液温を 20 °C に保ち, マグネットスターで搅拌しながら, 4.01 規定塩酸水溶液 37.2 g を徐々に滴下する。滴下終了後搅拌をやめ, β -（3,4 エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシランの加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

実施例 5 に記述のマークリンドキンプロビルメチルジエトキシラン加水分解物 3.9.4.4 g と前項に記述の β -（3,4 エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシラン加水分解物 2.0.5.2 g を混合した。更にこの混合溶液に別途あらかじめ調製した次の溶液を添加混合した。添加溶液は "エビコート 827" 24.8 g, "ショーダイン" 0.8 (昭和電工株式会社製品: フタル酸グリシジルエステルエポキシ樹脂) 64.6 g, ベンジルアルコール 3.85 g, アセチルアセトン 9.6.2 g およびシリコーン系界面活性剤 4.8 g を混合した。

-52-

ヒドリン 6.6.2 g, シリコーン系界面活性剤 4.2 g およびアルミニウムアセチルアセトナート 1.95 g を添加し, 十分混合して塗料とした。

(2) 塗布, 活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い, 実施例 1 に準じて行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 21

(1) 塗料の調製

実施例 5 に記述の方法に従つて調製したマークリンドキンプロビルメチルジエトキシラン 3.3 1.9 g に別途, あらかじめ調製した下記の溶液を添加した。

a. エビコート 827	87.95 g
b. エビコート 834	21.99 g
c. テナコール B.E. 3.2 U	65.97 g
d. ベンジルアルコール	136.70 g

この添加溶液にさらにジアセトンアルコール 227.67 g, ローブタノール 223.31 g, アセチルアセトン 84.52 g, シリコーン系界面活性剤 3.94 g, メタノールシリカゾル 177.05 g

-54-

およびアセチルアセトンアルミニウム量 4.5.5.3 g を加え、十分攪拌混台して塗料を調製した。

(4) 遷布、活性化ガス処理および評価

前記塗料を用い、ガラスレンズ（直径 6.5 mm、厚さ 1.8 mm、ブランレンズ）に実施例 1 と同様にコーティングした。なお加熱キュア条件は 150 °C、2 時間行なつた。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 2-2

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にメチルトリメトキシシラン 3.0 g、フェニルトリメトキシシラン 2.8 g と酢酸 1.2.5 g を仕込み、液温を 10 °C に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.01 規定塩酸水溶液 2.2.9 g を徐々に滴下する。滴下終了後は冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

-35-

(1) シラン加水分解物の調製

回転子を備えた反応器中にテーグリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン 1.1.2.6 g およびテークロロプロピルトリメトキシシラン 6.0.8 g を仕込み、液温を 10 °C に保ち、マグネチックスターラーで攪拌しながら、0.05 規定塩酸水溶液 3.3 g を徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、シラン加水分解物を得た。

(2) 塗料の調製

前記シラン加水分解物 1.5.4.8 g に実施例 1 と同様のメタノールシリカゾル 3.3.0 g を搅拌しながら加える。この混合溶液に“エピクロン 750”（大日本インキ油製品）1.0.1 g、ジアセトニアルコール 1.9.0 g、ベンジルアルコール 1.0.1 g、メタノール 6.4.0 g、シリコーン系界面活性剤 1 g を加えてよく混合する。この混合液にアルミニウムアセチルアセトオート 1.0 g を添加、搅拌して塗料とした。

(3) 遷布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、ポリエチレンテレフタレート

-36-

特開昭 56- 84729(10)

前記シラン加水分解物 5.1.2 g にエチレンクロルヒドリン分散コロイド状シリカ（圓形分 2.4.3 g、平均粒子径 1.5 ± 1 μm）ジエチレンクリコールジメチルエーテル 6.4 g、シリコーン系界面活性剤および酢酸ナトリウム 0.5.4 g を加え、十分混合搅拌して塗料とした。

(3) 遷布、活性化ガス処理および評価

前項の塗料を用いて、実施例 1 に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は 150 °C で 2 時間であつた。

塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 2-3

実施例 1-0 に前述の塗料を用いて、ジエチレンクリコールビスアリルカーボネート直合体シート（厚み 2.0 mm、CR-59 シート）に実施例 1 と同様の遷布、活性化ガス処理を行なつた。塗装シートの処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

実施例 2-4

-37-

フィルム（東レ謹製品、商品名“ルミラー・T-125 サンドマット”）に遷布した。塗装方法およびキュア方法は実施例 1-4 に準じて行なつた。塗装フィルムの活性化ガス処理および評価は実施例 1 と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第 1 表に示す。

-38-

表 1 種

順 番	例 例	時間(分)	活性化ガス處理条件	全光線透過率(%)	
				ガスの種類	処理前
1	実施例 1	5	酸素	92.70	97.48
	比載例 1	"	"	92.28	92.08
2	実施例 2	1.5	"	92.04	96.80
	実施例 3	"	"	92.62	97.45
3	比載例 2	"	"	92.10	92.48
	実施例 4	"	"	92.68	97.57
4	比載例 3	"	"	92.05	92.28
5	実施例 5	3	"	93.01	97.62
	比載例 4	"	"	92.58	92.66
6	実施例 6	0.5	"	90.54	96.50
7	実施例 7	1.0	"	92.89	97.50
	比載例 5	"	"	92.69	92.54
8	実施例 8	3	"	93.16	95.50
9	" 9	"	"	92.51	97.98
10	" 1.0	1	"	92.53	96.50
11	" 1.1	5	"	92.55	98.00
12	" 1.2	"	空気	92.60	94.28
13	" 1.5	5	"	92.60	97.67
14	" 1.4	1	酸素	98.55	94.44
15	" 1.5	5	窒素	92.04	93.51
16	" 1.6	"	空気	92.04	93.86
17	" 1.7	1	酸素	92.28	97.61
18	" 1.8	5	窒素	92.70	97.85
19	" 1.9	"	空気	92.70	98.52
20	" 2.0	"	酸素	97.55	90.77
21	" 2.1	"	"	93.10	97.06
22	" 2.2	5	"	92.62	94.51
23	" 2.3	1	"	92.40	98.71
24	" 2.4	2.8	"	72.90	74.69

比較例。

ジエチレンクリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ(直径 7.0 mm, 厚み 2.1 mm, ブラノレンズ)に SiO₂ 及び SiO_x を主成分とする無機硬化物を真空蒸着により 1.5 μ の厚みにコーティングし、反射防止レンズを得た。該レンズの全光線透過率は 96.0 % であつた。このレンズを FD A 規格による落球衝撃テストを行なつたところ、レンズは破壊された。

また上記反射防止レンズをフリードのオーブン中で 2 時間加熱したところ、レンズ表面に亀裂が多発発生した。

特許出願人 東レ株式会社

手 烧 行 正

昭和 56 年 1 月 21 日

特許庁長官 星田春樹

1. 事件の表示

昭和 54 年特許願第 146485 号

2. 発明の名称

反射防止効果の得られた透明材料の製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 住 所 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 廊地
 名 称(35)東レ株式会社
 代表取締役社長 井伊藤昌雄

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象 明細書中「発明の詳細な説明」の箇

7. 補正の内容

特許庁
56. 1. 21

明細書中

(1) 第12頁11~12行

「メルカブト基，もしくは」を「メルカブト基，アミノ基，もしくは」に補正する。

(2) 第13頁9行

「トリクロロ」を「トリフルオロ」に補正する。

(3) 第13頁14行

「フクロヘキシル」を「シクロヘキシル」に補正する。

(4) 第15頁10~11行

「エチルシリケート， ϵ -ブロビルシリケート， ϵ oo-ブチル」を「エチルシリケート， ω -ブロビルシリケート， ϵ -ブロビルシリケート， ω -ブチル」に補正する。

(5) 第15頁17行

「塩基，たとえば」を「塩基およびこれらから形成される中性または塩基性塩，たとえば」に補正する。

(6) 第16頁7行

「るもの，例えはポリビニル」を「るもの，ボ

-1-

00 第34頁10~11行

「シラン331.9g」を「シラン加水分解物331.9g」に補正する。

09 第35頁1行

「アセチルアセトンアルミニウム塩」を「アルミニウムアセチルアセトネート」に補正する。

06 第36頁3行

「13±1.0μ)ジエチレン」を「13±1.0μ)7.70g，ジエチレン」に補正する。

07 第36頁5行

「活性剤および」を「活性剤0.2gおよび」に補正する。

08 第40頁12行

「発生した。」の後に下記を挿入する。

「実施例25

(1) 塗料の調製

シリカゾルの表面を疎水化処理したゾル1.0gをメチルイソブチルケトン9.0gに攪拌しながら分散させた。分散液はほとんど無色透明な液となつた。この分散液に実施例5に準じて調製したア

-3-

リビニル」に補正する。

(7) 第19頁6行

「21-2.4g」を「212.4g」に補正する。

(8) 第19頁8行

「48.6g」を「486g」に補正する。

(9) 第19頁19行

「アセトナート」を「アセトネート」に補正する。

00 第25頁5行

「アセトナート」を「アセトネート」に補正する。

01 第27頁18行

「クリコール10.4g」を「クリコールジメチルエーテル10.4g」に補正する。

02 第27頁20行

「アセトナート」を「アセトネート」に補正する。

03 第34頁2行

「アセトナート」を「アセトネート」に補正する。

-2-

一グリシドキシプロビルメチルジエトキシシランの加水分解物16.5gを添加し，さらにアルミニウムアセチルアセトネート1g，シリコーン系界面活性剤0.1gを添加混合して塗料とした。

(2) 塗布，活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い，カセイソーダ水溶液に浸漬後，洗浄したジエチレングリコールビスアリルカーボネート貯合体シートに浸漬法で塗布した。塗布後110℃の熱風乾燥機で4時間加熱キュアした。

塗装シートの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第2表に示す。

実施例26

(1) 塗料の調製

実施例1に準じて調製した一グリシドキシプロビルトリメトキシシラン加水分解物6.5gにエチレングリコール3.5gおよびアルミニウムアセチルアセトネート4gを加え，溶解させた。この浴液に分散五酸化アンチモンゾル（平均粒子径15μ，固形分20重量%）2.00g，およびシ

-4-

リコーン系界面活性剤0.45gをそれぞれ攪拌下に添加し、充分混合して塗料とした。

(2) 塗布、活性化ガス処理および評価

前項塗料を用い、実施例1に準じて塗装した。なお加熱キュア条件は93℃で4時間行なつた。塗装レンズの活性化ガス処理および評価は実施例1と同様にして行なつた。なお処理条件および評価結果は第2表に示す。

第 2 表

実施例 No.	活性化ガス処理条件		全光線透過率(%)	
	時間(分)	ガスの種類	処理前	処理後
実施例25	7.5	酸素	91.8	96.5
26	13	*	90.5	97.0